

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

PCT

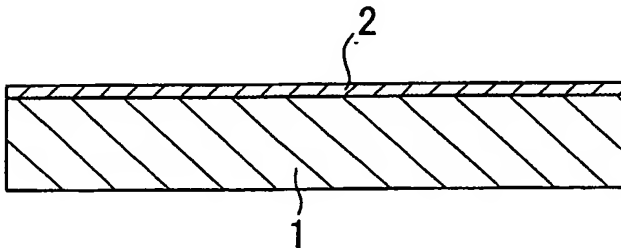
(10) 国際公開番号
WO 03/057934 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 21/00, C22F 1/04, B41N 1/08, C25F 3/04 LTD.) [JP/JP]; 〒105-8546 東京都 港区 芝 2 丁目 3 番 3 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13839 (71) 出願人 (オーストリア, ベルギー, ブルガリア, スイス, キプロス, チェッコ, ドイツ, デンマーク, エストニア, スペイン, フィンランド, フランス, 英国, ギリシャ, アイルランド, イタリア, ルクセンブルグ, モナコ, オランダ, ポルトガル, スウェーデン, スロヴァキア, トルコについてのみ): コダック ポリクローム グラフィックス カンパニー (KODAK POLYCHROME GRAPHICS COMPANY LTD.) [BB/US]; 06851 コネチカット州 ノーウォーク 401 メリット 7 CT (US).
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2001-401685
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP (71) 出願人 (日本についてのみ): コダックポリクローム グラフィックス株式会社 (KODAK POLYCHROME GRAPHICS JAPAN LTD.) [JP/JP]; 〒104-0061 東京都 中央区 銀座 3-15-10 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱アルミニウム株式会社 (MITSUBISHI ALUMINUM CO.,

[続葉有]

(54) Title: ALUMINUM ALLOY PLATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING FORM AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND LITHOGRAPHIC PRINTING FORM

(54) 発明の名称: 平版印刷版用アルミニウム合金板及びその製造方法と平版印刷版



(57) Abstract: An aluminum alloy plate for a lithographic printing form, characterized in that it has a chemical composition, in wt %: Fe: 0.1 to 0.6 %, Si: 0.02 to 0.2 %, Cu: 0.001 to 0.02 %, Zn: 0.01 to 0.1 %, Mg: 0.005 to 0.1 %, Ti: 0.001 to 0.05 %, balance: Al and inevitable impurities, and exhibits an average crystal grain diameter in the direction perpendicular to the rolling direction of 60 μ m or less; a method for producing the aluminum alloy plate; and a lithographic printing form prepared from the plate. The aluminum alloy plate is improved in the uniformity in a roughened plane formed by an electrolytic etching to such a level

that the plane is free from a banded pattern.

(57) 要約:

本発明は、電解エッチングによる粗面の均一性を向上させて縞模様を生じないようにした平版印刷版用アルミニウム合金板及びその製造方法と平版印刷版を提供するものである。本発明は、重量%で、Fe: 0.1~0.6%、Si: 0.02~0.2%、Cu: 0.001~0.02%、Zn: 0.01~0.1%、Mg: 0.005~0.1%、Ti: 0.001~0.05%、残部がAl及び不可避免の不純物からなり、圧延方向と直角方向の結晶粒径の平均値が60 μ m以下であることを特徴とする。



(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 光雄 (ISHIDA,Mitsuo) [JP/JP]; 〒370-0723 群馬県 邑楽郡 千代田町大字昭和 1 番地 コダックポリクロームグラフィックス 株式会社 群馬工場内 Gunma (JP). 山口 恵太郎 (YAMAGUCHI,Keitarou) [JP/JP]; 〒410-1127 静岡県 裾野市 平松 8 5 番地 三菱アルミニウム株式会社 技術開発センター内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA,Masatake et al.); 〒169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 2 3 番 3 号 ORビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

平版印刷版用アルミニウム合金板及びその製造方法と平版印刷版

技術分野

本発明は、予め感光層が形成され、現像処理した後にそのままあるいは感光層の焼付け処理を施して用いられる平版印刷版用のアルミニウム合金板とその製造方法及び平版印刷版に関し、特に電解エッチングによる粗面の均一性に優れるアルミニウム合金板と平版印刷版を提供する技術に関するものである。

背景技術

平版印刷は、アルミニウム合金板とジアゾ化合物等を感光物とする感光体とからなるPS版（Presensitized Plate）に、画像露光、現像等の製版処理を行って画像部を形成した版を印刷機の円筒状版胴に巻き付け、非画像部に付着した湿し水の存在のもとにインキを画像部に付着させてこのインキをゴム製ブランケットに転写し、紙面に印刷するものである。

前述のPS版の支持体として、一般には、電解エッチングによる粗面化処理（砂目立て）、陽極酸化処理などの表面処理を施したアルミニウム合金板が用いられている。この種の用途に用いられるアルミニウム合金としては、当初、JIS1050（純度99.5%以上の純Al系）、JIS1100（Al-0.05~0.20%Cu合金）、JIS3003（Al-0.05~0.20%Cu-1.5%Mn合金）が主に用いられてきた。

この種の平版印刷版用アルミニウム合金板には、

- （１）電解エッチングによる粗面が均一であること。
- （２）感光剤の密着性が良好であること。
- （３）印刷中に画像部に汚れが生じないこと。

等の種々の特性が要求される。

しかし、JIS 1050、JIS 1100、JIS 3003そのものでは以上の各要求を十分に満足させることができないため、合金組成と得られる表面状態について種々の改良が行われてきた。

例えば、粗面化処理は、アルミニウム合金板表面に保水性を与えると共に、感光層を密着して固定させるために行うものであり、この密着性は印刷版としての性能に影響する。しかし、従来の粗面化処理では粗面化表面に未エッチング部が生じたり、粗面化により形成されるピットの分布が不均一であったりすることがあり、少なからず印刷版としての性能に悪影響が生じており、この粗面状態を改善することが求められている。

従来から上述の観点において材料面での改善が試みられており、その一方法として材料に特殊な元素を添加する方法が提案されている。例えば、特開平11-115333号公報では、所定量のNiを添加することによりピットの形成を促進してエッチング性を向上させる方法が開示されており、特開平58-210144号公報ではSn、In、Gaを添加して微細ピットを形成してエッチング性を向上させる方法が開示されている。

しかし、前記のように特殊な元素を添加しても前記の要望を十分に満足するには至っておらず、また、特殊な元素の添加によって材料費のコストアップを招いたり、リサイクルの障害になるという問題がある。

また、金属間化合物の大きさ、密度に着目しこれらを制御することによって特殊元素を添加することなくエッチング性を向上させる方法も提案されている（特開平11-151870号等）。この方法では、該金属間化合物がエッチングの起点となって微細なピットが均一に形成されるものとしている。しかし、この方法によっても十分にエッチング性を向上させることはできず、前記の要望を満足させるには至っていない。

本発明者らの研究から、前記における金属間化合物の大きさ、密度の制御によって

十分なエッチング性を得られないのは、該金属間化合物の化学溶解性が予想以上に大きく、電解液に溶解し、消失してしまうためにエッチングピットの起点として十分に機能していないためであることがわかった。そして、さらに研究を進めた結果、準安定相のAlFe系金属間化合物粒子を適度に分散させるとエッチング性が大幅に向上し、前記した要望にも更に十分に応えられることが判明した。

更に本発明者は、この種のPS版の研究を進めた結果、アルミニウム板をロールから送出しつつ電解処理液に浸漬して電解エッチング工程を施した場合、アルミニウム板の通板方向（アルミニウム板を送る方向）と直角方向にエッチングむらに起因する縞模様を生じ易いことを知見した。この縞模様は、特にライン速度を増加させて電解エッチングの処理時間を短くした場合に生じやすく、むらを生じた部分、即ち粗面化が浅い部分では、感光層を設けてPS版の最終製品とした状態であっても縞模様が残ри、塗膜外観不良につながったり、感光膜の密着性が低く耐刷性が低下するおそれが高いことを知見した。

また、この種のPS版には、特定の品種において更に高い強度が求められてきている。例えば、PS版は印刷ロールにチャッキングする場合に端部の折り曲げを行ってから印刷胴に巻き付けて固定するが、この折り曲げが圧延目と直角の方向、即ち先の縞模様と平行な方向に行われるので、折り曲げ時にPS版にクラックを生じるおそれがあるという問題があった。

例えば、先の縞模様を生じないようにするためには、電解エッチング処理を強度に施すことが考えられるが、この結果、アノード部位はカソード部位よりも更に強いエッチングを受けることになるので、一旦、適度に形成されたピットがオーバーエッチングされる傾向になり、このオーバーエッチング部分が先の折り曲げ部分と重なる場合に生じやすいことを本発明者は知見している。PS版に先のクラックが生じるようであると、このクラックを起点とした版切れを起こすおそれもある。

本発明は、特殊な元素の添加を要することなく、未エッチング部分が少なく、均一なピットを有するようにして電解エッチングによる粗面化処理の均一性を向上させ、縞模様を生じないようにした平版印刷版用アルミニウム合金板とその製造方法の提供を目的とする。

更に本発明は、粗面化処理の均一性を向上させ、縞模様を生じないようにすると同時に、強度を向上させ、印刷胴への装着時にクラックが生じ難くすることができ、版切れを起こさないようにした平版印刷版用アルミニウム合金板とその製造方法と平版印刷版の提供を目的とする。

本発明者の研究により先の縞模様の発生機構を検討した結果、縞模様の発生は電解エッチングの交流周波数に対応していることが判明した。

即ち、アルミニウム合金板表面が縞模様状となる理由は以下のように考えられる。電解液に浸漬されているアルミニウム合金板においてアノード側の電流が付与された部位（アノード部位）では、 $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$ の反応によりアルミニウムが溶解し、ピットが形成されて白色化される。一方、カソード側の電流が付与された部位（カソード部位）では主として $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ の反応によりガスが発生するのみで、アルミニウムの溶解はほとんど生じない。この結果、交流の周波数に対応した縞模様が形成されることが判明した。

このような発生機構をベースに縞模様の発生を抑制するアルミニウム合金材料の特性について検討を進め、本願発明に至った。

本発明の平版印刷版用アルミニウム合金板は、重量%で、Fe：0.1～0.6%、Si：0.02～0.2%、Cu：0.001～0.02%、Zn：0.01～0.1%、Mg：0.005～0.1%、Ti：0.001～0.05%、残部がAl及び不可避免的な不純物からなり、圧延方向と直角方向の結晶粒径の平均値が60μm以下であることを特徴とする。

本発明の平版印刷版用アルミニウム合金板は、先に記載の発明の金属組織中に複数の金属間化合物粒子が含まれ、前記金属間化合物粒子において、円相当径で0.1～

1.0 μm の粒子数をA、0.1 μm 以上の全粒子数をBとした場合、 A/B の値が0.2以上であることを特徴とする。

本発明の平版印刷版用アルミニウム合金板は、先に記載の発明の金属組織中に複数の金属間化合物粒子が含まれ、前記金属間化合物粒子において、円相当径で平均粒径が0.1 μm 以上、1.0 μm 未満の金属間化合物粒子の含有量をD、1.0 μm 以上の粒子の含有量をEとした場合、 $(D/E) \times 100$ の値が0.20以上であることを特徴とする。

本発明の平版印刷版用アルミニウム合金板は、前記CuとFeとZnとMgの含有量が、 $0.15 \geq \text{Zn} + \text{Mg} - (\text{Fe}/10) - \text{Cu}$ の関係式を満足することを特徴とする。

本発明の平版印刷版用アルミニウム合金板は、前記金属間化合物粒子の組成において、 Fe/Al の割合が0.6以下の準安定相粒子の数をC、全金属間化合物粒子数をBとすると、 C/B の値が0.35以上であることを特徴とする。

本発明の平版印刷版用アルミニウム合金板は、少なくとも表層部が準安定相のAl-Fe系金属間化合物粒子を分散させた準安定分散層からなることを特徴とする。

本発明の製造方法は、重量％で、Fe: 0.1~0.6%、Si: 0.02~0.2%、Cu: 0.001~0.02%、Zn: 0.01~0.1%、Mg: 0.005~0.1%、Ti: 0.001~0.05%、残部がAl及び不可避免的不純物からなる組成を有し、圧延方向と直角方向の結晶粒径の平均値が60 μm 以下であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム合金板を製造するにあたり、前記組成の合金鑄塊を550℃以下の温度で均質化处理するか、あるいは、均質化处理を施すことなく均熱処理を施して熱間圧延することを特徴とする。

本発明の製造方法は、金属組織中に複数の金属間化合物粒子を有し、前記金属間化合物粒子において円相当径で0.1~1.0 μm の粒子数をA、粒径0.1 μm 以上の全粒子数をBとした場合、 A/B の値が0.2以上である平版印刷版用アルミニウム合金板を製造することを特徴とする。

本発明の製造方法は、金属組織中に複数の金属間化合物粒子を有し、前記金属間化合物粒子において円相当径で前記金属間化合物粒子において円相当径で平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1.0 \mu\text{m}$ 未満の金属間化合物粒子の含有量を D 、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量を E とした場合、 $(D/E) \times 100$ の値が 0.20 以上である平版印刷版用アルミニウム合金板を製造することを特徴とする。

本発明の製造方法は、前記粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物粒子の組成において、 Fe/Al の割合が 0.6 以下の準安定相粒子の数を C 、全金属間化合物粒子数を B とすると、

C/B の値が 0.35 以上であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム合金板を製造することを特徴とする。

本発明の製造方法は、少なくとも表層部が準安定相の Al-Fe 系金属間化合物粒子を分散させた準安定分散層からなるアルミニウム合金板を製造しようとするものである。

本発明の平版印刷版は、先のいずれかに記載の平版印刷版用アルミニウム合金板に少なくとも粗面化および陽極酸化処理が施されており、該平版印刷版用アルミニウム合金板上に感光層が設けられていることを特徴とする。

以上説明の本発明は、重量%で $\text{Fe} : 0.1 \sim 0.6\%$ 、 $\text{Si} : 0.02 \sim 0.2\%$ 、 $\text{Cu} : 0.001 \sim 0.02\%$ 、 $\text{Zn} : 0.01 \sim 0.1\%$ 、 $\text{Mg} : 0.005 \sim 0.1\%$ 、 $\text{Ti} : 0.001 \sim 0.05\%$ 、残部が Al 及び不可避免的不純物からなる組成を有し、圧延方向と直角方向の結晶粒径の平均値が $60 \mu\text{m}$ 以下であるので、

反応の起点となり得る金属間化合物粒子の粒径の揃ったものを均一に分散させることができ、準安定相の金属間化合物を備えていることで電解エッチングした場合にアノード部位とカソード部位の双方をバランス良く反応できる結果、縞模様の生じていない平版印刷版用のアルミニウム合金板を得ることができる。

また、本発明は Mg を適量添加して強度を向上させているので、版切れ性と耐刷性に優れているとともに、 Mg の添加量とともに合金元素の Fe と Si と Cu と Zn と

Tiの含有量を適切な範囲にしているので、版切れ性と耐刷性を備えた上で縞模様を生じていないアルミニウム合金板を提供できる。

また、A/Bの値を0.2以上とすることで、アノード部位とカソード部位の双方を更にバランス良く反応できる結果、縞模様の生じていない、版切れ性と耐刷性についても更に優れた性能を有する平版印刷版用のアルミニウム合金板を得ることができる。更に、少なくとも表層部が準安定相のAlFe系金属間化合物粒子を分散させた準安定分散層からなるアルミニウム合金板に、好ましくは本発明を適用することができる。

更に本発明の製造方法によれば、前記の合金組成を有し、前記金属間化合物粒子の特徴を備えたアルミニウム合金板を製造するにあたり、前記組成の合金鑄塊を550℃以下の温度で均質化処理するか、あるいは、均質化処理を施すことなく均熱処理を施して熱間圧延するので、準安定相である金属間化合物を消失させることなく確実に析出させたアルミニウム合金板であって、縞模様の生じていない、版切れ性と耐刷性についても更に優れた性能を有する平版印刷版用のアルミニウム合金板を得ることができる。

図面の簡単な説明

図1は本発明に係る平版印刷版を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態について説明するが、本発明が以下の実施の形態に限定されないのは勿論である。

本発明者は前記課題を解決すべくPS版用アルミニウム合金支持体の電解エッチングの均一性について検討を行ったところ、以下のことを知見するに至った。

(1) アルミニウムマトリクス中に晶出又は析出するAl-Fe系の金属間化合物

が、電解エッチング中にカソード点として作用し、P S 版用アルミニウム合金支持体の溶解性を支配している。

(2) 本発明者は、前述の縞模様の発生を抑制するにはカソード部位の材料の溶解性(カソード溶解性)を増すことが有効であると考えた。即ち、カソード反応を受けた部位も白色化することにより、アノード部位とカソード部位の外観差は低減し、縞模様は抑制されることになる。

このような観点からアルミニウムに対する添加元素の検討を行い、添加元素の作用を調査したところ、S i、C u、T iなどの添加成分は、添加量を増加するとカソード溶解性を低下させることが判明した。ただし、C uは添加量が少なすぎてもカソード溶解性を低下させ、0.001～0.02%の範囲での添加量が適していることが明らかになった。一方、F e、Z n、M gはカソード溶解性を向上させたが、中でもZ nとM gの添加量をF e、C uの添加量に対して特定の関係式のように設定することで最も良好な結果が得られた。

以上の背景から本実施の形態では、重量%で、F e : 0.1～0.6%、S i : 0.02～0.2%、C u : 0.001～0.02%、Z n : 0.01～0.1%、M g : 0.005～0.1%、T i : 0.001～0.05%、残部がA l及び不可避免的不純物からなり、圧延方向と直角方向の結晶粒径の平均値が60 μ m以下である平版印刷版用のアルミニウム合金板がこの種の目的達成のために好ましいとした。

更に、この種のアルミニウム合金板には、金属間化合物(A l F e系、A l F e S i系、S i系、T i系)が含有されているが、この金属間化合物が微細に分散している程、カソード反応性が増し、縞模様を低減できることが判明した。

その条件は、先に記載の金属間化合物粒子において円相当径で0.1～1.0 μ mの粒子数をA、全粒子数をBとした場合、A/Bの値が0.2以上であることが好ましい。また、A/Bの値の上限は50程度であり、これ以上に高い数値になっても縞模様の改善効果は少ない。

あるいはその条件は、前記金属間化合物粒子において円相当径で平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満の金属間化合物粒子の含有量を D 、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量を E とした場合、 $(D/E) \times 100$ の値が 0.20 以上であることとした。

ピットの形状に有効に作用する金属間化合物粒子は $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ の大きさである。粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ を超える金属間化合物粒子はピットを粗大化することがある。従って、 $0.1 \sim 1.0\ \mu\text{m}$ の粒子の含有量が多い方が好ましい。 $(D/E) \times 100$ の値を 0.20 以上とすることで縞模様の発生を抑制でき、かつ、ピットの粗大化も抑制できる。 $(D/E) \times 100$ の値の上限は 300 程度であり、これ以上に増やしても改善効果は少なく、熱間圧延の温度を低くすることで圧延パス回数が増えるなどの圧延コスト増となってしまう。

更に Al-Fe 系の金属間化合物は、安定相 (Al_3Fe) よりも準安定相の方が好ましく、粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物の組成において、 Fe/Al の比率が 0.6 以下の準安定相粒子数を「 C 」と設定し、全金属間化合物の粒子数を「 B 」とすると、 C/B の値が 0.35 以上であると、より改善効果が大きくなることが判った。 C/B の値の上限は 0.80 程度であり、これ以上に増やしても改善効果は少なく、熱間圧延の温度を低くすることで圧延パス回数が増えるなどの圧延コスト増となってしまう。

また、金属間化合物粒子が分散されている表面層部分については、平版印刷版として使用する場合に通常施されている電解エッチング処理に寄与する最表層から $50\ \mu\text{m}$ 程度の深さの領域で差し支えないと考えられる。

以下に本発明で規定した平版印刷版用アルミニウム合金板に対する合金成分の限定理由を述べる。また、本願明細書において含有量の上限值と下限値の間の範囲を「 \sim 」により示す場合、特に指定しない限り、以上、以下を意味する。よって特に指定しない限り $0.1 \sim 0.6$ 重量%は 0.1 重量%以上、 0.6 重量%以下の範囲を意味するものとする。

「Fe」：0.1～0.6重量%

Feは縞模様の発生に大きく影響する元素である。Fe含有量が0.1重量%未満では、カソード反応性が不足し、縞模様が強調される。また、Fe含有量が0.6重量%を越えると粗大な金属間化合物を生成し易くなり、また、カソード溶解性は低下して縞模様が強調され易い。また、好ましいFe含有量の範囲は0.2～0.5重量%である。更に好ましいFe含有量の範囲は、0.2～0.4重量%である。

「Si」：0.02～0.2重量%

Siはアルミニウム素地中に析出して結晶粒の微細化に寄与する元素である。Si含有量を0.02重量%未満とするためには、高純度の地金を使用する必要が生じ、コストが大幅に増大する。また、Siの含有量が0.2重量%を越えると金属間化合物が粗大化してカソード反応性を低下させ、縞模様の発生を強調する傾向にある。また、更に好ましいSi含有量の範囲は0.05～0.15重量%である。

「Zn」：0.01～0.1重量%

Znは縞模様の発生に大きく影響する元素である。Zn含有量が0.01%未満ではカソード溶解性が不足し、縞模様の改善効果が得られ難い。また、Zn含有量が0.1重量%を越えるとカソード溶解性が増しすぎて、むしろ縞模様の強調してしまう。また、好ましいZn含有量の範囲は0.025～0.08重量%であり、更に高い粗面均一性が得られる。

「Ti」：0.001～0.05重量%

Tiは結晶粒を微細化する元素であるが、Ti含有量が0.001重量%未満では効果が得られない。また、Ti含有量が0.05重量%を越えると粗大な析出物が増加してカソード溶解性を低下させ、縞模様の発生を強調する傾向にある。また、更に好ましいTi含有量の範囲は0.005～0.02重量%である。

「Cu」：0.001～0.02重量%

Cuは縞模様の発生に大きく影響する元素である。Cu含有量が0.001重量%未満ではカソード溶解性が不足する。また、Cu含有量が0.02%を越えるとカソード溶解性が低下して縞模様の発生を強調してしまう。また、より好ましいCu含有量の範

銅は0.001重量%以上であり、かつ、0.005重量%未満である。更に好ましいCu含有量の範囲は、0.001重量%以上、0.004重量%以下の範囲であり、粗面均一性が更に高くなるためである。

「Mg」：0.005～0.1重量%

Mgは縞模様の発生に大きく影響する元素である。その含有量が0.005重量%未満ではカソード溶解性が不足し、強度の向上効果も少なく、逆にその含有量が0.1%を超えるとカソード溶解性が低下して縞模様を強調してしまう。また、Mg含有量の更に好ましい範囲は0.021重量%以上、0.08重量%以下、即ち、0.021～0.08重量%の範囲であり、この範囲で粗面均一性が更に高く、更には、0.021重量%以上、0.04重量%以下が最も好ましい範囲である。

「不純物元素」

本願発明に係るアルミニウム合金板に対して含有されていても良い不純物として、Mn, Y, Sn, Zr, Ga, Ni, In等を例示することができる。これらの不純物の含有量は、個々に0.03重量%以下に抑えることが好ましい。

「CuとFeとZnとMgの含有量の関係」

縞模様の生成に大きな影響がある元素であるCuとFeとZnとMgは、それらの含有量の関係が、 $0.15 \geq Zn + Mg - (Fe / 10) - Cu$ の関係式を満足することが好ましい。特に、CuとFeを増量することで、カソード反応性は低下する。その効果に応じてZn量を適正に増量する必要がある。また、強度を向上させつつカソード溶解性のバランスを適性範囲とするために、Mgの含有量を調整する必要がある。

なお、前述のごとく種々述べた組成範囲において、最も望ましいものとして、重量%で、Fe：0.2～0.4%、Si：0.05～0.15%、Cu：0.001～0.004%、Zn：0.025～0.08%、Mg：0.02～0.04%、Ti：0.001～0.05%、残部がAl及び不可避的不純物からなる組成範囲を例示することができる。

「金属間化合物粒子」

金属間化合物粒子は、エッチングピットの起点になることから、前記した分散層における該粒子の大きさは、その後に成長するピットの性状に影響する。この粒子径が小さくて（円相当径 $0.1 \mu\text{m}$ 未満）、粒子が微細すぎるとエッチングピットの起点として十分に作用せず、一方、粒子径が大きすぎる（円相当径 $1.0 \mu\text{m}$ 超）とピットの均一性を低下させる。従って、ピットの形成に好適に影響を与える金属間化合物粒子径は円相当径 $0.1 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ のものであると考えられる。

したがって面方向において、金属間化合物粒子の中でこの大きさの範囲にある粒子の比率が高いほど良好なエッチング性が得られる。面方向とは、分散層の任意の深さ位置での表面と平行する面方向を意味する。なお、 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の金属間化合物粒子は、ピットの起点という観点からは殆ど無視できる存在であるから、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の金属間化合物粒子のみに着目して、前記範囲内の粒子の比率を規定することができる。

金属間化合物粒子については、金属間化合物粒子において円相当径で $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子数を A、全粒子数を B とした場合、 A/B の値が 0.2 以上であることが好ましい。

A/B の値が 0.2 未満ではカソード溶解性が低下して、縞模様は強調される傾向にある。好適には A/B の値が 0.3 以上である。 A/B の上限は 50 程度であり、これを超えても縞模様の改善効果は少ない。

また、前記金属間化合物粒子において円相当径で平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1.0 \mu\text{m}$ 未満の金属間化合物粒子の含有量を D、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量を E とした場合、 $(D/E) \times 100$ の値が 0.20 以上であることが好ましい。

更に、ピットの形状に有効に作用する粒子は $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の大きさである。 $1.0 \mu\text{m}$ を超える大きな粒子は、ピットを粗大化させることがある。従って、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子の含有量が多い方が好ましい。 $(D/E) \times 100$ の値を 0.2 以上とすることで、縞模様の発生を抑制することができ、かつ、ピットの粗大化も抑制できる。 $(D/E) \times 100$ の上限は 300 程度であり、これ以上に増しても改善効果は少なく、熱間圧延の温度を低くすることで圧延パス回数

が増えるなど圧延コスト増となってしまう。

「準安定相分散層」

従来、平版印刷版用アルミニウム合金板では、安定相の $AlFe$ 系金属間化合物(Al_3Fe)粒子が分散しており、準安定相の分散層は見られない。本発明では従来のものと異なり、表層部に準安定相の $AlFe$ 系金属間化合物粒子が分散した分散層を有している。この準安定相は、量比で Al_4Fe 、 Al_5Fe 、 Al_6Fe または Al_mFe ($4 < m < 6$)で示される。これらは単独または混相として存在する。また、準安定相粒子は、通常は、この準安定相の金属間化合物のみで構成されるが、安定相の金属間化合物が混ざったものであっても良い。

上述した準安定相金属間化合物粒子は、安定相の金属間化合物粒子に比してピットの起点となり易く、ピットの分散性を高めて未エッチング部の発生を効果的に防止する。また、 Al_mFe の m は6に近い方が効果的である。

「分散層深さ」

前記分散層は、表面から2～50 μm に至る深さまで形成されているのが望ましい。これは、平版印刷版用アルミニウム合金板の製造において、圧延後、電解エッチング前に、苛性洗浄による脱脂、酸エッチングや機械研磨等により表面層除去が行われており、一般的に、化学的前処理では0.1～2 μm 程度、機械研磨では0.1～5 μm 程度が除去されることから、分散層の深さは、表層除去前、圧延後の状態を示している。一方、分散層の深さは50 μm を越えても電解エッチングの改善には殆ど関与しないので、分散層の深さは50 μm 程度あれば十分であると考ええる。

「結晶粒」

圧延方向と直角な方向の(材料表層)の結晶粒は平均幅が60 μm 以下であることが好ましく、これより大きい結晶粒ではカソード溶解性が低下して縞模様の発生を強調してしまう傾向があり、更に曲げ加工時にクラックを生じやすく、版切れ性を低下させてしまうおそれが高い。

「準安定相と安定相の比率（分散層における）」

分散層では、ピットの起点として優れている準安定相の金属間化合物粒子が、ある程度の比率以上で分散していることが望ましい。

金属間化合物が準安定相であるか安定相であるかは、粒子中のFe含有量とAl含有量との比率を調査することにより判明する。なお、粒子では、安定相と準安定相の結晶が接して存在する場合もあるが、この場合には準安定相単独粒子と同様にピットの起点として十分に機能し得ることから、準安定相のものと同列に扱うことができる。前記の比率は各粒子におけるFe量/A1量で示すことができ、これが0.6を超えるもの（Fe量/A1量 $>0.6 \cdots A_1$ 式）を安定相粒子、0.6以下のもの（Fe量/A1量 $\leq 0.6 \cdots A_2$ 式）を準安定相とみなすことができる。

粒径が0.1 μm 以上の金属間化合物の組成においてFe量/A1量が0.6以下の準安定相の数をC、全金属間化合物粒子数をBとすると、C/Bの値が0.35以上であることにより、準安定相粒子の分散による改善効果が得られる。

なお、準安定相粒子の比率の上限は特に定める必要はないが、製造方法の制約によって通常はC/Bが0.80程度であり、これより増しても改善効果は少なく、熱間圧延の温度を低くすることで圧延パス回数が増えるなどコスト増となってしまう。

前記組成を有し、前記金属間化合物粒子が表面層において分散されているアルミニウム合金は、常法または公知の製造方法を組み合わせる方法においてその一部を特別な条件に変更することにより製造することが可能である。

アルミニウム合金の通常の製造方法では、目的組成の合金を溶製した後、成分の偏析等をなくする目的で均質化処理を行っており、この段階で既に準安定相は殆ど存在しなくなっている。また、熱間圧延前の加熱処理（均熱処理）の過程で十分に加熱されることがあっても、僅かに残存している準安定相が消失する。従って、製造工程において適正な熱管理を行うことで、準安定相粒子が十分に分散した状態のアルミニウム合金板を得ることができる。

以下に、本実施形態に係るアルミニウム合金板の一例を製造するための過程につい

て説明する。

まず、本実施形態に係るアルミニウム合金は、常法により溶製することができるが、例えば、目的の組成比となるように原料を混合して成分調整し、鑄造することで得ることができる。その後、常法では550℃を超える温度で均質化処理を行って成分の均質化を図るが、本実施形態においては、準安定相を得るために、均質化処理を省略するか、均質化処理を550℃以下の温度で行い、その後に熱間圧延工程においても550℃以下の温度となるように圧延し、ついで冷間圧延して目的の板厚のアルミニウム合金板を得る。なお、冷間圧延工程においては適宜焼鈍工程を施しても差し支えない。

このようにして得られたアルミニウム合金板では、感光剤の塗布に先だって苛性ソーダを用いた苛性処理等により表面洗浄がなされる。

表面が洗浄されたアルミニウム合金板は、表面を粗面化するための粗面化処理が施され、この粗面化処理は電解エッチングによりなされる。この電解エッチング処理においては、ロールでアルミニウム合金板を送りながら、電極に交流電圧を印加することで電解処理する。この工程においてロールによる送り速度と交流周波数の関係で、カソード点とアノード点において白化の度合いが大きく異なると搬送電解処理しているアルミニウム合金板にその搬送方向に直交する向き（幅方向に沿う向き）の縞模様を生じやすい。

この点において本実施形態のアルミニウム合金板であるならば、先に記載の如く合金成分が調整され、アノード点とカソード点との電解状態のバランスがとられているので、電解による粗面化処理時の縞模様を生じ難くすることができる。また、先のように電解の起点となり得る金属間化合物粒子の大きさと数と含有量を一定の範囲内に制御しているので、アノード点とカソード点との電解状態のバランスをより良好にして、縞模様の発生を抑制することができる。

本発明のアルミニウム合金板上に設けられる感光層は、感光性組成物からなる感光液を塗布乾燥して得られる。感光液としては、従来より感光性平版印刷版の製造に用いられてきたものを用いることができる。

このような感光液としては、例えば、（１）オーキノンジアジド化合物を含むポジ型感光性組成物、（２）ジアゾニウム化合物を含むネガ型感光性組成物、（３）付加重合性不飽和基含有化合物と光重合開始剤を含むネガ型感光性組成物、（４）アルカリ可溶性樹脂と光熱変換剤を含むポジ型レーザー感光性組成物、（５）アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、架橋剤および光熱変換剤を含むネガ型レーザー感光性組成物、等を有機溶剤に溶解または分散させたものが挙げられる。

オーキノンジアジド化合物を含むポジ型感光性組成物におけるオーキノンジアジド化合物は、少なくとも１つのオーキノンジアジド基を有する化合物で、活性光線によりアルカリ水溶液に対する溶解性を増すものが好ましい。このようなものとしては、種々の構造のものが知られており、例えば、J.KOSAR 著「Light Sensitive Systems」(John Wiley & Sons, Inc. 1965 年発行) P.336 ~ 352 に記載されている。オーキノンジアジド化合物としては、特に、種々のヒドロキシル化合物とオーペンゾキノアジドあるいはオーナフトキノンジアジドとのスルホン酸エステルが好適である。

（１）オーキノンジアジド化合物を含むポジ型感光性組成物には、水不溶でアルカリ性水溶液に可溶の樹脂（以下、アルカリ可溶性樹脂という）をバインダー樹脂として使用することができ、現像特性、耐刷性、耐溶剤性、耐薬品性等の特性を向上させることができる。アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂の如きノボラック樹脂類またはレゾール樹脂類、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、N-（４-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、ヒドロキノンモノメタクリレート、N-（スルファモイルフェニル）メタクリルアミド、N-フェニルスルホニルメタクリルアミド、N-フェニルスルホニルマレイミド、アクリル酸、メタクリル酸等の酸性基を有するモノマーを１種以上含有するアクリル系樹脂、等を挙げることができる。

また、（１）オーキノンジアジド化合物を含むポジ型感光性組成物には、必要に応じて、感度を高めるための環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤、画像着色剤としての染料、その他のフィラー、画像のインキ着肉性を向上させる

ための、疎水基を有する各種樹脂、塗膜の可撓性を改良するための可塑剤等の各種添加剤を加えることができる。

(2) ジアゾニウム化合物を含むネガ型感光性組成物におけるジアゾニウム化合物としては、例えば、ジアゾジアリールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂があり、感光性、水不溶性で有機溶剤可溶性のものが好ましい。特に好適なジアゾ樹脂としては、例えば、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4,4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物との有機酸塩または無機酸塩が挙げられる。また、(2) ジアゾニウム化合物を含むネガ型感光性組成物には、通常、バインダー樹脂が用いられる。このようなバインダー樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、ノボラック樹脂等が挙げられる。更に、性能向上のために、公知の添加剤、例えば、熱重合防止剤、染料、顔料、可塑剤、安定性向上剤等を加えることができる。

(3) 付加重合性不飽和基含有化合物と光重合開始剤を含むネガ型感光性組成物としては、例えば、米国特許第2,760,863号、同第3,060,023号、特開昭62-121448号公報等に記載の2個またはそれ以上の末端エチレン基を有する付加重合性不飽和基含有化合物と光重合開始剤よりなる組成物がある。付加重合性不飽和基を有する化合物とは、常圧における沸点が100℃以上で、かつ1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーである。光重合開始材としては、例えば、米国特許第2367661号明細書に記載されている α -カルボニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル、米国特許第2722512号明細書に記載されている α -炭化水素置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許

第3046127号明細書に記載された多族キノン化合物、米国特許第3549367号明細書に記載されているトリアリールピイミダゾール・P-アミノフェニルケトンの組み合わせ、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル-s-トリアジン系化合物、米国特許第4212970号明細書に記載されているオキサジアゾール系化合物、米国特許第3751259号明細書に記載されているアクリジンおよびフェナジン化合物、特公昭51-48516号公報に記載されているベンゾチアゾール系化合物等が挙げられる。また、(3)付加重合性不飽和基含有化合物と光重合開始剤を含むネガ型感光性組成物には、バインダー樹脂や公知の添加剤、例えば熱重合防止剤、染料、顔料、可塑剤、安定性向上剤等を加えることができる。

(4) アルカリ可溶性樹脂と光熱変換剤を含むポジ型レーザー感光性組成物におけるアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、(1) o-キノンジアジド化合物を含むポジ型感光性組成物に用いられるアルカリ可溶性樹脂と同じものを用いることができる。光熱変換剤とは、光を吸収して熱を発する物質である。このような物質としては、例えば、種々の顔料または染料が挙げられる。顔料としては、市販の顔料、および、カラーインデックス便覧「最新顔料便覧日本顔料技術協会編、1977年刊」、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1984年刊)等に記載されている顔料が利用できる。染料としては、公知慣用のものが使用でき、例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編、昭和45年刊)、「色材工学ハンドブック」(色材協会編、朝倉書店、1989年刊)、「工業用色素の技術と市場」(シーエムシー、1983年刊)、「化学便覧応用化学編」(日本化学会編、丸善書店、1986年刊)に記載されているものが挙げられる。とくに、波長600nm以上、好ましくは750~1200nmの赤外域に光吸収域があり、この波長において光熱変換能を発現するものが好ましい。

(5) アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、架橋剤および光熱変換剤を含むネガ型レーザー感光性組成物におけるアルカリ可溶性樹脂および光熱変換剤としては、(4) アルカリ可溶性樹脂と光熱変換剤を含むポジ型レーザー感光性組成物に用いられるアルカリ可溶性樹脂および光熱変換剤と同じものを用いることができる。酸発生剤としては、例えば、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、

セレンウム塩等の公知のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、ジスルホン化合物等が挙げられる。特に、高い感度が得られる点で、トリハロアルキル化合物およびジアゾニウム塩化合物が好適に用いられる。架橋剤は、酸発生剤から発生した酸の触媒作用によって架橋、不溶化するものであれば、特に限定されない。このような架橋剤としては、例えば、メチロール基、アルコキシメチル基、アセトキシメチル基等を少なくとも2つ有するアミノ化合物が挙げられる。具体的には、メトキシメチル化メラミン、ベンゾグアナミン誘導体、グリコールウリル誘導体等のメラミン誘導体、尿素樹脂誘導体、レゾール樹脂等が挙げられる。

これら感光性組成物を溶解または分散させる有機溶剤としては、公知慣用のねのがいずれも使用できる。中でも、沸点が40℃～200℃、特に60℃～160℃の範囲のものが、乾燥の際における有利さから選択される。有機溶剤としては、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素類、酢酸エステル類、エーテル類、多価アルコールとその誘導体、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。

感光性組成物の塗布方法としては、例えば、ロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤードクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられる。感光性組成物の塗布量は、10ml/m²～100ml/m²の範囲が好適である。支持体に塗布される感光性組成物の乾燥は、通常、加熱された空気によって行われる。加熱は30℃～200℃、特に、40℃～140℃の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中一定に保たれる方法だけでなく、段階的に上昇させる方法も実施し得る。また、乾燥風は除湿することによって好ましい結果が得られることもある。加熱された空気は、塗布面に対し0.1m/秒～30m/秒、特に、0.5m/秒～20m/秒の割合で供給するのが好適である。感光性組成物の塗布量は、乾燥重量で通常、約0.5～約5g/m²の範囲である。

以下本発明を実施例に基づき説明するが、本発明が以下の実施例のみに制限されるものではないことは明らかである。

図1は本発明に係るアルミニウム合金板1に感光層2を塗布してなる平版印刷版3の一構造例を示す。この例の如くアルミニウム合金板1の表面に、電解エッチングによる粗面化処理（砂目立て）、陽極酸化処理などの表面処理を施し、そのアルミニウム合金板1の表面に保持させる形で感光層2を塗布してなる平版印刷版3を例示することができる。

「アルミニウム合金板の製作」

目的の組成比になるように原料を調合し鑄造して得たスラブに対し、均質化処理を行う事なく均熱処理を行い、熱間圧延して厚さ6mmのアルミニウム合金板を得た。更にこのアルミニウム合金板を冷間加工により0.30mmの厚さまで圧延してアルミニウム合金板試料を得た。

また、先のスラブに対し、450℃～600℃の範囲の温度で均質化処理し、400℃～600℃で均熱処理して6mm厚さまで熱間圧延し、更に冷間圧延処理により0.30mm厚さまで圧延してアルミニウム合金板試料を得た。

得られたアルミニウム合金板を水酸化ナトリウム水溶液にて脱脂し、これを室温の2%塩酸水溶液に浸漬し、アルミニウム合金板と炭素電極との間に50Hz、100A/dm²の交流電流を付与し、かつ、このアルミニウム合金板を電極に対して20m/分の速度で一方向に移動させながら電解エッチング処理を行った。処理後のアルミニウム合金板を水洗し、室温の10%硫酸で1分間洗浄して中和し、更に水洗して乾燥した。以上の製造工程において、アルミニウム合金板の組成を種々調整した試料を複数製作し、CuとFeとMgとZnの含有量の関係式「 $0.15 \geq Zn + Mg - (Fe / 10) - Cu$ 」の値を種々変えた試料を複数製作し、更に金属間化合物の粒子数と含有量と結晶粒径の測定を行い、準安定相の組成の金属間化合物の割合[C]/[B]の測定値と縞模様の発生状態、並びに版切れ性と耐刷性を調査した。

それらの結果において、本発明に係る試料の結果を表2に示し、本発明の範囲外の試料の結果を表4に示す。

また、得られたアルミニウム合金板の表面を目視観察し、縞模様が全く観察されていないものを◎、僅かに見られたものを○、明確に縞模様を観察できたものを×として後に記載する表3と表5に示した。

金属間化合物の粒子数については、走査型電子顕微鏡を使用し、アルミニウム合金板の表面の反射電子像を3000倍で観察した。観察は任意に20箇所行い、円相当径0.1 μm 以上の粒子の数と円相当径を測定した。更に、EPMAにて各金属間化合物粒子のFeとAlの比率を測定し、表3と表5に示した。

版切れ性については、代用試験として、0.30 mm厚とした先のアルミニウム合金板を前記の電解エッチングした後、縞模様のアノード部位に相当する部分を表側として内角が20°になるように折り曲げて、この曲げ部を光学顕微鏡により観察し、クラックの観察されたものを×、観察されなかったものを○として判定し、表3と表5に示した。

耐刷性については、前記の電解エッチングを施したアルミニウム合金板に20%硫酸浴中、2 A/dm²、2.7 g/m²の硫酸アルマイト皮膜を形成させた。この陽極酸化された板を親水化処理した後、水洗乾燥しアルミニウム支持体を得た。

ついで、下記表1の感光性組成物の塗布液をアルミニウム支持体上にロールコーターで低速塗布し、100℃、3分間乾燥して感光性平版印刷版を得た。この乾燥塗膜量は2.0 g/m²であった。得られた感光性平版印刷版に、ベタおよび網点ネガ画像のフィルムと、段差0.15ステップウェッジを密着させた。感光性平版印刷版より1 m離れた位置に設けた出力2 kWのメタルハライドランプを用いて、光感度が4段ベタとなる露光時間で感光性平版印刷版を露光した。その後、大日本スクリーン（株）製自動現像機PD-912、コダックポリクロームグラフィックス（株）製ネガ版用現像液ND-1（希釈率1：3）を用い、露光された感光性平版印刷版を30℃で20秒現像処理し、コダックポリクロームグラフィックス（株）製ガムNF-2を塗布した。得られた平版印刷版を用いて印刷を行った。印刷胴に取り付けて30万枚の印刷を行った後、画像抜けを観察した。画像抜けの見られた試料を×、見られなかつ

た試料を○として後に記載する表3と表5に表記した。

粗面均一性については、上述の各試料に対し、2%塩酸中において、浴温25℃、周波数50Hz、電流密度60A/dm²、30秒の条件で電解エッチング処理を行い、処理後の表面を500倍でSEM観察し、円相当径が10μmを越える大きなピットが全ピットに対して面積率で5%以上存在する試料を表3と表5に×印で、2%以上から5%未満存在する試料を各表に△印で、2%未満の試料を各表に○印で標記した。

(D/E)×100の値を求めるには、約1gのアルミニウム試料を100gの180℃のフェノールに溶解し、ベンジルアルコールを100g追加して180℃に再加熱した後、目開き1.0μmのメンブレンフィルターで濾過し、1.0μm以上の粒子を捕捉し、ベンジルアルコールで洗浄した後、乾燥して捕捉された粒子重量「E」を測定した。濾過液を0.1μmのメンブレンフィルタで濾過して0.1μm以上、1.0μm未満の粒子を捕捉し、ベンジルアルコールで洗浄した後、乾燥して捕捉された粒子重量「D」を測定した。これらの比をとって(D/E)×100の値を計算した。その結果を表3と表5に示した。

「表 1」

感光組成物の塗布液	単位 : g
2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体 (特開昭 50-118802 号公報実施例 1 記載のもの)	1.75
p-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物の 2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸塩	0.20
オイルブロー-#603 [オリエント化学工業 (株) 製]	0.05
メガブアックス F-177 [大日本インキ化学工業 (株) 製 フッ素系界面活性剤]	0.015
メチルグリコール	28.0
メチルセロソルブアセテート	20.0

「表2」

試料 No.	化 学 成 分						関 係 式 Zn+Mg -(Fe/10)-Cu
	Fe	Si	Cu	Zn	Mg	Ti	
1	$\frac{0.1}{0.3}$	$\frac{0.02}{0.1}$	0.003	0.05	0.030	0.01	0.067
2	$\frac{0.6}{0.3}$	0.1	0.003	0.05	0.032	0.01	0.047
3	$\frac{0.3}{0.3}$	0.2	0.003	0.03	0.030	0.01	-0.003
4	$\frac{0.3}{0.3}$	$\frac{0.1}{0.2}$	$\frac{0.001}{0.02}$	0.03	0.032	0.01	0.027
5	0.3	0.1	$\frac{0.02}{0.003}$	0.03	0.030	0.01	0.029
6	0.3	0.1	0.003	$\frac{0.01}{0.10}$	0.031	0.01	0.01
7	0.3	0.1	0.003	$\frac{0.03}{0.03}$	0.030	0.01	0.007
8	0.3	0.1	0.003	$\frac{0.03}{0.03}$	0.030	0.01	0.097
9	0.3	0.1	0.003	$\frac{0.03}{0.03}$	0.005	0.01	0.002
10	0.3	0.1	0.003	0.03	$\frac{0.100}{0.031}$	0.01	0.097
11	0.3	0.1	0.003	0.03	$\frac{0.031}{0.05}$	$\frac{0.001}{0.05}$	0.027
12	0.3	0.1	0.003	0.03	0.030	$\frac{0.01}{0.05}$	0.027
13	0.1	0.1	0.002	0.08	0.080	0.01	0.148
14	0.3	0.1	0.003	0.03	0.030	0.01	0.027
15	0.3	0.1	0.003	0.03	0.031	0.01	0.027
16	0.3	0.1	0.003	0.03	0.030	0.01	0.027
17	0.3	0.1	0.003	0.03	0.033	0.01	0.027
17a	0.3	0.1	0.006	0.03	0.030	0.01	0.025
17b	0.3	0.1	0.004	0.03	0.030	0.01	0.026
17c	0.3	0.1	0.003	0.03	0.020	0.01	0.017
17d	0.3	0.1	0.003	0.03	0.021	0.01	0.018
17e	0.3	0.1	0.003	0.03	0.080	0.01	0.107
17f	0.3	0.1	0.003	0.023	0.032	0.01	0.022
17g	0.3	0.1	0.003	0.025	0.035	0.01	0.024
17h	0.3	0.1	0.005	0.03	0.030	0.01	0.025
17i	0.3	0.1	0.003	0.08	0.030	0.01	0.077

「表3」

試料 No.	結晶 粒径 (μm)	粒子数 A/B	準安定層 C/B	均質化 処理	縮模様	版切れ /耐刷性	(D/E) $\times 100$	粗面 均一性
1	46	0.38	0.37	550°C×3hr	◎	○/○	0.304	○
2	46	0.3	0.38	530°C×3hr	◎	○/○	0.240	○
3	46	0.21	0.45	なし	◎	○/○	0.168	○
4	46	0.3	0.36	なし	◎	○/○	0.240	○
5	46	0.3	0.36	なし	◎	○/○	0.240	○
6	46	0.3	0.36	なし	◎	○/○	0.240	△
7	46	0.3	0.37	510°C×3hr	◎	○/○	0.240	△
8	46	0.3	0.38	なし	◎	○/○	0.240	△
9	46	0.3	0.40	なし	◎	○/○	0.240	○
10	46	0.3	0.39	500°C×5hr	◎	○/○	0.240	○
11	46	0.3	0.36	なし	◎	○/○	0.240	○
12	46	0.3	0.36	なし	◎	○/○	0.240	○
13	46	0.3	0.37	530°C×3hr	◎	○/○	0.240	○
14	46	0.3	0.36	なし	◎	○/○	0.240	○
15	60 <u>46</u>	0.3 <u>0.18</u>	0.35	なし	◎	○/○	0.144	○
16	46	<u>0.3</u>	<u>0.33</u>	560°C×3hr	○	○/○	0.240	○
17	46	0.3	<u>0.11</u>	580°C×1hr	○	○/○	0.144	○
17a	46	0.3	<u>0.36</u>	なし	◎	○/○	0.240	△
17b	46	0.3	0.35	なし	○	○/○	0.240	○
17c	46	0.3	0.36	なし	○	○/○	0.240	○
17d	46	0.3	0.37	なし	○	○/○	0.241	△
17e	46	0.3	0.38	510°C×3hr	◎	○/○	0.241	△
17f	46	0.3	0.37	510°C×3hr	◎	○/○	0.240	○
17g	46	0.3	0.36	510°C×3hr	◎	○/○	0.242	○
17h	46	0.3	0.37	なし	○	○/○	0.240	○
17i	46	0.3	0.38	なし	◎	○/○	0.241	○

「表 4」

試料 No.	化 学 成 分						関 係 式 Zn+Mg - (Fe/10) - Cu
	Fe	Si	Cu	Zn	Mg	Ti	
18	0.04	0.02	0.005	0.05	0.030	0.01	0.071
19	<u>0.7</u>	0.02	0.005	0.05	0.030	0.01	0.005
20	<u>0.3</u>	<u>0.28</u>	0.005	0.04	0.021	0.01	0.025
21	0.3	<u>0.2</u>	<u>0.0004</u>	0.03	0.022	0.01	0.0196
22	0.3	0.1	<u>0.026</u>	0.03	0.021	0.01	-0.006
23	0.3	0.1	<u>0.005</u>	<u>0.003</u>	0.023	0.01	-0.012
24	0.3	0.1	0.005	<u>0.16</u>	0.021	0.01	0.145
25	0.3	0.1	0.005	<u>0.05</u>	0.004	0.01	0.019
26	0.3	0.1	0.005	0.03	<u>0.160</u>	0.01	0.155
27	0.3	0.1	0.005	0.03	<u>0.030</u>	<u>0.0004</u>	0.025
28	0.3	0.1	0.005	0.03	0.021	<u>0.06</u>	0.025
29	0.1	0.1	0.001	0.1	0.100	0.01	0.189

「表 5」

試料 No.	結晶 粒径	粒子数 A/B	準安定相 C/B	均質化 処理	縞模様	版切れ /耐刷性	(D/E) ×100	粗面 均一性
18	61	0.43	0.35	550℃×2hr	×	×/×	0.344	△
19	41	0.21	0.51	なし	×	×/×	0.168	△
20	38	0.38	0.39	530℃×1hr	×	×/×	0.304	△
21	45	0.3	0.35	なし	×	×/×	0.240	○
22	46	0.25	0.38	なし	×	×/×	0.200	△
23	43	0.28	0.36	なし	×	×/×	0.224	△
24	46	0.3	0.38	510℃×2hr	×	×/×	0.240	△
25	43	0.28	0.37	なし	◎	×/×	0.224	×
26	45	0.29	0.38	なし	×	×/×	0.232	△
27	63	0.3	0.39	500℃×5hr	×	×/×	0.240	△
28	37	0.55	0.40	なし	×	×/×	0.440	△
29	46	0.31	0.36	なし	×	×/×	0.248	○

表2のNo. 1の試料は、FeとSiの含有量を本発明範囲の下限とし、その他の条件は本発明範囲内とした試料であるが、表3に示す結果のように縞模様の発生は見られず、版切れ性と耐刷性の面でも問題を生じていない。これに対して表4のNo. 19の試料はFeの含有量を増加した試料、No. 20はSiの含有量を増加した試料であるが、表5に示す結果のように縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性の面でも問題を生じた。

表2のNo. 2の試料は、FeとSiとCuとZnとTiの含有量、関係式の値、結晶粒径、A/Bの値、C/Bの値とも本発明の範囲内とした試料であるが、表3に示すように縞模様の発生は見られず、版切れ性と耐刷性のいずれの面でも問題を生じていない。

表2のNo. 3の試料は本発明のFe含有量の上限とした試料、No. 4の試料はSi含有量の上限の試料、No. 5の試料はCu含有量下限の試料、No. 6の試料はCu含有量の上限の試料、No. 7の試料はZn含有量の下限の試料、No. 8の試料はZn含有量上限の試料であるが、表3に示すように縞模様の発生は見られず、版切れ性と耐刷性の面でも問題を生じていない。

表2のNo. 9の試料はMg含有量の下限の試料、No. 10の試料はMg含有量上限の試料、No. 11の試料はTi含有量下限の試料、No. 12の試料はTi含有量上限の試料である。いずれの試料においても縞模様の発生は見られず、版切れ性と耐刷性の面でも問題を生じていない。

更に表2のNo. 6の試料はCu 0.02重量%含有なので粗面均一性が△であり、No. 7の試料はZn 0.01重量%含有なので粗面均一性が△であり、No. 9の試料はMg 0.005重量%含有なので粗面均一性が△となった。

表2のNo. 13の試料は本発明の組成範囲内の試料、No. 14の試料は表3に示すように結晶粒径を上限の60 μm とした試料であるが、縞模様の発生は見られず、版切れ性と耐刷性の面でも問題を生じていない。

表2のNo. 15の試料は、本発明の組成範囲内の試料であり、かつ、金属間化合物の粒子数を本発明の範囲の0.2以上から外した試料である。このNo. 15の試料

においても表3に示すように縞模様の発生は少なく、版切れ性と耐刷性については問題なかった。表2のNo.16の試料は、本発明の組成範囲内の試料で、かつ、C/Bの割合を本発明の範囲内である0.35以上から外し、更に本発明で好ましい均熱処理の上限の550℃を超える温度で均熱処理した試料である。このNo.16の試料においても表3に示すように縞模様の発生は少なく、版切れ性と耐刷性については問題なかった。

表2のNo.17の試料は、C/Bの割合を本発明の範囲内である0.35以上から外し、更に本発明で好ましい均熱処理温度の550℃を超える温度で均熱処理した試料である。このNo.17の試料においても表3に示すように縞模様の発生は少なく、版切れ性と耐刷性については問題なかった。

表2のNo.17aの試料は、Cu含有量を本発明の更に好ましい範囲（0.005重量%以下）よりも多くした試料（Cu 0.006%）であるが、縞模様の発生は少ない結果であったが、粗面均一性は△の結果となった。

表2のNo.17bの試料は、Cu含有量を本発明の更に好ましい範囲内（0.005重量%未満の0.004重量%）とした試料であるが、縞模様は見られず良好な結果であった。

表2のNo.17cの試料は、Mg含有量を本発明の更に好ましい範囲（Mg 0.021重量%以上の含有量）よりも少なくした試料（Mg 0.020%）であるが、縞模様の発生は少ない結果であるが、粗面均一性は△の結果となった。

次に、粗面均一性について、Mgの好ましい範囲外のNo.17cの試料は粗面均一性が△であり、好ましい範囲内のNo.17dの試料は○となった。No.10の試料はMg 0.001重量%含有で○となり、No.17eの試料はMg 0.0080重量%含有で△となった。次に、Znの好ましい範囲を外れるNo.17fの試料はZn 0.023重量%含有なので粗面均一性が△となり、好ましい範囲内のZn 0.025重量%のNo.17eの試料は粗面均一性が○となった。また、No.8の試料ではZnの量が好ましい範囲よりも多いので粗面均一性が△となり、好ましい範囲内のNo.17iの試料では粗面均一性が○となった。

次に、Cuの好ましい範囲について、No.17aの試料は0.006重量%で好ましい範囲よりも多いので粗面均一性は△となり、No.17hの試料は好ま

しい範囲の上限の0.005重量%であるので○となった。また、No.17bの試料とNo.17hの試料の縞模様の比較から、Cuは0.004重量%以下がより好ましいと判断できる。

表4のNo.18の試料はFe含有量を本発明の範囲よりも少なくし、表5に示すように結晶粒径が本発明の範囲を超えた試料であるが縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性についても問題を生じた。表2のNo.19の試料はFe含有量を本発明の範囲よりも多くした試料であるが、縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性についても問題を生じた。

表4のNo.20の試料はSi含有量を本発明の範囲よりも多くした試料であるが表5に示すように縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性についても問題を生じた。

表4のNo.21の試料はCu含有量を本発明の範囲よりも少なくした試料であるが表5に示すように縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性についても問題を生じた。

表4のNo.22の試料はCu含有量を本発明の範囲よりも多くした試料であるが、表5に示すように縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性についても問題を生じた。

表4のNo.23の試料はZn含有量を本発明の範囲よりも少なくした試料であるが表5に示すように縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性についても問題を生じた。

表4のNo.24の試料はZn含有量を本発明の範囲よりも多くした試料であるが、表5に示すように縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性についても問題を生じた。

表4のNo.25の試料はMg含有量を本発明の好ましい範囲よりも少なくした試料であり、表5に示すように縞模様の発生は無かったが、版切れ性と耐刷性について問題を生じた。

表4のNo.26の試料はMg含有量を本発明の好ましい範囲よりも多くした試料であるが、いずれも表5に示すように縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性についても問題を生じた。

表4のNo.27の試料はTi含有量を本発明の好ましい範囲よりも少なくした試料であり、表4のNo.28の試料はTi含有量を本発明の好ましい範囲よりも多くした試料であるが、表5に示すようにいずれも縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性に

についても問題を生じた。

表4のNo. 29の試料は元素含有量は本発明の範囲内であるが、関係式の値が本発明の範囲よりも大きい試料であるが、表5に示すように縞模様が発生し、版切れ性と耐刷性についても問題を生じた。

請求の範囲

1. 重量%で、Fe : 0.1 ~ 0.6 %、Si : 0.02 ~ 0.2 %、Cu : 0.001 ~ 0.02 %、Zn : 0.01 ~ 0.1 %、Mg : 0.005 ~ 0.1 %、Ti : 0.001 ~ 0.05 %、残部がAl 及び不可避免の不純物からなり、

圧延方向と直角方向の結晶粒径の平均値が60 μ m以下であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム合金板。

2. 金属組織中に複数の金属間化合物粒子を有し、前記金属間化合物粒子において円相当径で0.1 ~ 1.0 μ mの粒子数をA、粒径0.1 μ m以上の全粒子数をBとした場合、A/Bの値が0.2以上であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用アルミニウム合金板。

3. 金属組織中に複数の金属間化合物粒子を有し、前記金属間化合物粒子において円相当径で平均粒径が0.1 μ m以上、1.0 μ m未満の金属間化合物粒子の含有量をD、1.0 μ m以上の粒子の含有量をEとした場合、 $(D/E) \times 100$ の値が0.20以上であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用アルミニウム合金板。

4. 前記CuとFeとZnとMgの含有量が、 $0.15 \geq Zn + Mg - (Fe/10) - Cu$ の関係式を満足することを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれかに記載の平版印刷版用アルミニウム合金板。

5. 前記粒径0.1 μ m以上の金属間化合物粒子の組成において、Fe/Alの割合が0.6以下の準安定相粒子の数をC、全金属間化合物粒子数をBとすると、

C/Bの値が0.35以上であることを特徴とする請求項1 ~ 4のいずれかに記載の平版印刷版用アルミニウム合金板。

6. 重量%で、Fe : 0.1 ~ 0.6 %、Si : 0.02 ~ 0.2 %、Cu : 0.001 ~ 0.02 %、Zn : 0.01 ~ 0.1 %、Mg : 0.005 ~ 0.1 %、Ti : 0.001 ~ 0.05 %、残部がAl 及び不可避免の不純物からなる組成を有し、

圧延方向と直角方向の結晶粒径の平均値が60 μ m以下であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム合金板を製造するにあたり、

前記組成の合金鋳塊を550℃以下の温度で均質化処理するか、あるいは、均質化処理を施すことなく均熱処理を施して熱間圧延することを特徴とする平版印刷版用アルミニウム合金板の製造方法。

7. 前記CuとFeとZnとMgの含有量が、 $0.15 \geq Zn + Mg - (Fe / 10) - Cu$ の関係式を満足することを特徴とする請求項6記載の平版印刷版用アルミニウム合金板の製造方法。

8. 金属組織中に複数の金属間化合物粒子を有し、前記金属間化合物粒子において円相当径で0.1～1.0 μmの粒子数をA、全粒子数をBとした場合、 A/B の値が0.2以上である平版印刷版用アルミニウム合金板を製造することを特徴とする請求項6または7に記載の平版印刷版用アルミニウム合金板の製造方法。

9. 金属組織中に複数の金属間化合物粒子を有し、前記金属間化合物粒子において円相当径で前記金属間化合物粒子において円相当径で平均粒径が0.1 μm以上、1.0 μm未満の金属間化合物粒子の含有量をD、1.0 μm以上の粒子の含有量をEとした場合、 $(D/E) \times 100$ の値が0.20以上である平版印刷版用アルミニウム合金板を製造することを特徴とする請求項6または7に記載の平版印刷版用アルミニウム合金板の製造方法。

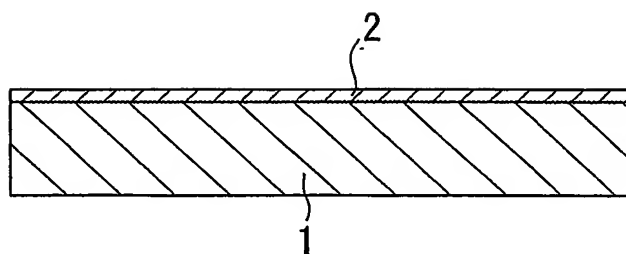
10. 前記粒径0.1 μm以上の金属間化合物粒子の組成において、 Fe/Al の割合が0.6以下の準安定相粒子の数をC、全金属間化合物粒子数をBとすると、

C/B の値が0.35以上であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム合金板を製造することを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の平版印刷版用アルミニウム合金板の製造方法。

11. 請求項1～5のいずれかに記載の平版印刷版用アルミニウム合金板表面に少なくとも粗面化および陽極酸化処理が施されており、該平版印刷版用アルミニウム合金板上に感光層が設けられていることを特徴とする平版印刷版。

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/13839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C21/00, C22F1/04, B41N1/08, C25F3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C21/00, C22F1/04, B41N1/08, C25F3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-179496 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 July, 1996 (12.07.96), Claims; Par. No. [0021]; examples; table 2 (Family: none)	1, 6, 11 2-5, 7-10
X Y	EP 942071 A1 (Nippon Light Metal, Co., Ltd.), 15 September, 1999 (15.09.99), Claims; Par. No. [0037]; examples; tables 2, 3 & JP 11-256293 A	1, 6, 11 2-5, 7-10
Y	JP 11-61364 A (Sky Aluminium Co., Ltd.), 05 March, 1999 (05.03.99), Claims; Par. Nos. [0022], [0023], [0025]; examples (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2003 (07.04.03)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International Application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C21/00, C22F1/04, B41N 1/08, C25F 3/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C21/00, C22F1/04, B41N 1/08, C25F 3/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-179496 A (三菱化学株式会社)	1, 6, 11
Y	1996. 07. 12, 特許請求の範囲, 段落【0021】, 実施例, 表2 (ファミリーなし)	2-5, 7-10
X	EP 942071 A1 (Nippon Light Metal, Co. Ltd.)	1, 6, 11
Y	1999. 09. 15, 特許請求の範囲, 段落【0037】, 実施例, 表2, 3 & JP 11-256293 A	2-5, 7-10
Y	JP 11-61364 A (スカイアルミニウム株式会社) 1999. 03. 05, 特許請求の範囲, 段落【0022】, 【0023】, 【0025】, 実施例 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 04. 03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 猛



4K 9269

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 11-151870 A (コニカ株式会社) 1999.06.08, 特許請求の範囲, 段落【0016】,【0017】,【0020】, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
Y	J P 52-29301 A (株式会社日本軽金属総合研究所) 1977.03.05, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第3-12行, 第3頁左上欄第15行-右上欄第1行 (ファミリーなし)	5, 6, 10